

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract  
of Document 1)

(11)Publication number : 04-139440

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.Cl.

G03C 1/015

(21)Application number : 02-263341

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1990

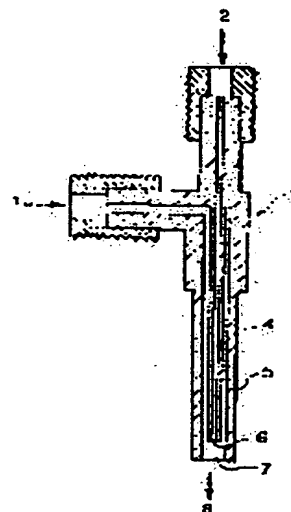
(72)Inventor : SUGIMOTO TADAO

## (54) PRODUCTION OF SILVER HALIDE EMULSION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the probability of formation of twin crystal by introducing a soluble silver salt soln. and a halide soln. in respectively separate routes to multiple coaxial nozzles, bringing these soln. into a direct mixing reaction between the outlets of respective pipes and releasing the generated superfine particles of a silver halide into reactor contg. a dispersion medium, thereby forming the solute source for nucleus formation and/or growth.

**CONSTITUTION:** The soluble silver salt soln. 1 and the halide soln. 2 are introduced by the discrete pipes to the double coaxial nozzles 3. The double coaxial nozzles 3 consist of the inner axial pipe 4 and the outside peripheral pipe 5. The outlet 6 of the inner axial pipe is set deeper by a specified distance from the outlet 7 of the outer peripheral pipe. The one soln. past the outer peripheral pipe 5 and the other soln. past the inner axial pipe meet each other only after these solns. arrive at the outlet of the inner axial pipe 4. Further, a difference is given to the respective sectional areas of the outer peripheral pipe 5 and the inner axial pipe 4 and both solns. are uniformly mixed by utilizing the shearing force based on the difference in the linear speeds of the outflow solns. At least the greater part of the reaction is completed before the outlet of the outer peripheral pipe 5 and a reaction product 8 is released. The solute source particles having high dissolution activity are prepd. in this way without problems of clogging, etc. and the probability of the formation of the twin crystal in the flat plate particle formation is improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-139440

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月13日

G 03 C 1/015

7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀乳剤の製造方法

⑯ 特 願 平2-263341

⑰ 出 願 平2(1990)10月1日

⑱ 発 明 者 杉 本 忠 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀乳剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

ハロゲン化銀乳剤の製造工程の少なくともその一部において、可溶性の銀塩溶液及びハロゲン化物溶液を各々別経路で多重同軸ノズルに導き、最外周の管の出口と、それより内側の管の出口との間で直接混合反応させ、生成したハロゲン化銀超微粒子を分散媒を含む反応器に放出して、核生成および/または成長のための溶質源にすることを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀粒子からなる感光性微粒子乳剤の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、感光材料として用いられるハロゲン化銀乳剤の調製法としては、分散媒にハロゲン化物を含む反応器に硝酸銀等の可溶性銀塩溶液を導入して、直接両者を反応させてそのまま成長させる、

いわゆるシングルジェット法、及び可溶性の銀塩とハロゲン化物を別個の管を通じて分散媒を含む反応器に同時導入して該反応器中で反応させて成長させる、いわゆるダブルジェット法が主流であり、これらの方法に関してはT. H. ジェームス編 "The Theory of Photographic Process," 第4版、Macmillan、1977年等に詳しく紹介されている。また一方において、V.L. Zelikan, S. M. Levi 著 "Making and Coating Photographic Emulsions," Focal Press, P. 219 (1964) 等にも紹介されている様に、銀塩とハロゲン化物の両溶液及びゼラチン等の保恒剤を含む溶液の3者を同時に反応溶液中に導き、生成物を連続的に取り出す、いわゆる連続法等の方法も知られている。或いは最近公開された特開平1-183,417号公報に開示されている様に、予め保恒剤溶液を含む小タンク中で可溶性銀塩とハロゲン化物溶液をダブルジェット法でハロゲン化銀微粒子を調製し、これを連続的に反応器に導き、反応器中で該微粒子を再溶解して反応器内の粒子の成長の

溶質源とする方法が知られている。

しかしながら、シングルジェット法を用いて異種ハロゲンを含むハロゲン化銀固溶体粒子を調製する場合、粒子内、粒子間のハロゲン分布や粒子内歪の制御は本質的に困難である。これに対してダブルジェット法や連続法の場合は粒子内、粒子間のハロゲン分布制御は比較的容易に行えるが、既存粒子の特定部位または全表面上に、より溶解度の低い異種のハロゲン化銀等をエピタキシャル成長させる場合、高濃度の異種ハロゲンイオンが直接的に既存粒子を攻撃する効果が裂けられない為に、基盤とその上に成長した部分の間に格子の不整合が起こり、成長部分に転位を生む結果になることが知られている（特開平 1-183417、同 1-183644、同 1-183645 号公報等）。一方、反応前室を設け、高速攪拌下に超微粒子（以下溶質源粒子と称する）を調製し、この溶質源粒子を反応器に導入する方法は異種のハロゲンイオンによる既存粒子との直接的な反応は回避できるが、攪拌を施すに必要な最小限のスペース

合が困難であり、特にスケールを大きくした時に著しい。また、混合の均一性を向上させる目的で銀イオンとハロゲンイオンの混合部分の管の口径を小さくすると、今度は新たに凝集粒子による管の目詰まりの問題を生ずる。

特に銀塩及びハロゲン塩水溶液濃度が高いとこの問題が大きな障害になる。

一方、米国特許 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 320,899、同 431,864、同 4,414,306、同 4,490,458、同 4,413,053、同 320,908、同 429,403、同 320,898、同 431,455、特開昭 58-1113,926、同 58-95,337、同 58-111,933 号明細書や公報等に記載されている様に、平板状の二重双晶粒子は個々の粒子の受光面積が大である為に感度的に有利であり、しかも体積に対する表面積が大である為に分光増感色素を多く吸着させることができて分光感度も向上させることができる。また光散乱が小さい為に

スと反応前室から反応器の有効攪拌域へ溶質源粒子を導く為の配管を必要とする為に、溶質源粒子はその滞留時間中に自分自身の成長や結晶の完全化がおこり、溶質源粒子としての溶解活性が或る程度低下することは避けられない。特に反応器中の溶液の温度は一般に高温の為、該溶液中の配管に溶質源粒子が滞留している間の活性低下が問題となる。その上、この種の装置の場合、溶質源粒子を安定に調製するには高性能の攪拌機その他の付帯設備が必要であり、更にこれをスケールアップする場合、小スケールの場合と同様の均一攪拌を実現することは困難である。

従って、より簡便に高活性の溶質源粒子を調製する方法が待望される。

従来法のこれらの欠点を解消する方法として、銀塩溶液とハロゲン化物等を含む溶液を反応器溶液の有効攪拌域近くまで管で導き、そこではじめて両者を T 字管または Y 字管を用いて反応させ、生成超微粒子を直ちに溶液中に放出する方法も考えられるが、この様な方法では両反応液の均一混

鮮鋭度の劣化が防止できる。現像銀を直接画像として用いる黑白写真の場合には単位塗布銀量あたりの光学濃度が高い為に省銀が可能である。この様に様々な利点を有する平板粒子ではあるが通常の方法で調製するとサイズ分布が拡大しやすい（T. Sugimoto, Photogr. Sci. Eng. 28 巻、137 頁、1984 年）ので画像の高いコントラストが得にくい欠点を有する。臭化銀又は沃臭化銀を基本とするこれらの平板状粒子は大部分が平行二重双晶であり、調製の際はその側面の成長活性が極めて高い為に核生成初期に生成した極く一部の二重双晶核は同時生成した他の大部分の正常晶核の再溶解で放出される臭化銀溶質を受けて平行二重双晶のみが選択的に生き残るオストワルド熟成過程を利用する。その後、この平板の種粒子に比較的高 pBr で硝酸銀と臭素イオンを主体とするハロゲン溶液をダブルジェット法で成長させると種粒子のサイズ分布を維持または縮小させることができる。従って高度に分布の狭い平板粒子を調製するには、まず平板種晶段階でサイズ分布を狭くする

ことが望まれる。それには最初に生成する平行二重双晶核の生成確率を上げオストワルド熟成後の平板種晶の平均サイズを出来るだけ低く抑える必要があり、これに関しては微量のヨードイオンを予め反応溶液に加えておき、ダブルジェット法で臭化銀核を生成させる際の双晶確率を上げる方法が提案されている(特開昭62-151,840号公報)。

しかし、特にヨードイオンを用いずとも、簡便に同等以上の双晶生成確率を達成しうる方法があれば更に好ましい。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は比較的簡便な手段で、しかも凝集粒子による目詰まり等の問題がなく瞬間均一混合によるハロゲン化銀の溶質源粒子を調製し、通常のダブルジェット法等では実現できなかった歪のないエピタキシャル接合や特定の部位にエピタキシャル成長したハロゲン化銀粒子を含む乳剤を調製する方法を提供するとともに、双晶確率の高い該溶質源粒子の特徴を生かして、平板粒子の形成の核として利用しうる方法を提供することに

外周管と内軸管の各断面積に差をつけ、これによる流出溶液の線速度の差に基く剪断力を利用して両者を均一混合し、外周管の出口までに少なくとも大部分の反応を完了させ、反応生成物8を放出する。これにより、目詰まり等の問題もなく溶解活性の高い溶質源粒子が調製され、平板粒子形成における双晶生成確率を上昇させたり、エピタキシャル成長等を円滑に行うことができる。但しここで言う難溶性銀化合物とは溶解度積にして $10^{-4}$ 以下の化合物を言う。

本発明の調製方法において、複数のハロゲン溶液を用いたり、ハロゲン化銀溶剤や成長抑制剤、分光増感色素等を同時混合する目的で二重以上の多重同軸ノズルにしても差し支えない。

また、本発明の調製方法において、内軸管の先端を封じ、代りに先端近くに小孔を多数あけて出口を分散すると、スケールアップの際の混合の均一性を保つのに特に有効である。

可溶性の銀塩としては硝酸銀、過塩素酸銀等が用いられるが、特に硝酸銀が好ましい。可溶性の

ある。

(課題を解決するための手段)

本発明の上記の目的は、以下の様な方法で達成される。

ハロゲン化銀乳剤の製造工程の少なくともその一部において、可溶性の銀塩溶液及びハロゲン化物溶液を各々別経路で多重同軸ノズルに導き、最外周の管の出口と、それより内側の管の出口との間で直接混合反応させ、生成したハロゲン化銀超微粒子を分散媒を含む反応器に放出して、核生成および/または成長のための溶質源にすることを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

本発明の事例を第1図を用いて説明する。

まず、可溶性の銀塩溶液1とハロゲン化物溶液2を別個の管により二重の同軸ノズル3に導く。この二重同軸ノズル3は内軸管4と外周管5から成り、内軸管の出口6は外周管の出口7より一定の距離だけ奥に設定されており、外周管を通過してきた一方の溶液と内軸管を通過してきた他方の溶液は内軸管の出口で始めて出会うことになる。更に

ハロゲン化物としては塩化物、臭化物、沃化物等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等が好ましく用いられる。

そして、これらは溶媒に溶解する限り如何なる濃度で用いてもよいが、溶質源粒子の凝集を防止する意味では $0.5\mu$ 以下が好ましく、特に $0.1\mu$ 以下であれば更に好ましい。また溶媒としては水が最も好ましい。

また、銀イオンの相手となる可溶性の塩化物、臭化物、沃化物等は単独で用いても、混合物で用いても、或いは二重管以上の多重管同軸ノズルへ別個に導入してもよい。銀イオンの添加速度に対するこれらのハロゲン化物の添加速度は銀イオンと当量であってもよいし、過不足があってもよいが、感光材料のカブリを防止する意味で、生成したハロゲン化銀超微粒子が最終的に反応器の溶液に導入された段階に於て、溶液中の銀イオンの溶解量がこれら対イオンの溶解量以下となる様に調節することが望ましい。

本発明に用いられる可溶性のハロゲン化物溶液

や銀塩溶液等の一部又はすべてにゼラチンや水溶性ポリマー等の保恒剤や、界面活性剤を加えることにより、溶質源粒子の凝集防止を図ることが望ましい。しかも、多くの場合、溶質源粒子の粒径を小さくし、溶解活性を高める為その調製は室温またはそれ以下の低温で行われるので、保恒剤としてゼラチンを使用する場合は室温でセットしない分子量5万以下の低分子量ゼラチンが好ましく用いられる。溶質粒子乳剤に含まれる保恒剤の濃度は任意であるが、通常は0.5重量%以上、10重量%以下で使用されることが好ましい。

同軸ノズルの置かれる位置は特に制限はなく、反応液中でも液外でもよいが溶質源粒子の生成後直ちに反応液中に放出分散させる意味では反応液中が好ましく、中でも攪拌羽根近傍が特に好ましい。

本発明の方法はホスト粒子と異なる構造組成の結晶をエピタキシャル成長させる時に特に有効であるが、この方法を最初から用いて粒子形成を行ってもよい。後者の場合は溶質源粒子の一部が成

長の核として働くことになり、特に臭化銀の場合、この溶質源粒子は一般に双晶確率が通常のダブルジェット法における核生成より高いので、サイズ分布の狭い双晶粒子を選択的に調製する際には特に好ましく用いられる。従って、目的によっては粒子形成の初期だけに本法を用いてもよい。勿論、同軸ノズル添加と同時に通常のダブルジェットやシングルジェットを行ってもよいし、本法を用いたのち、通常のダブルジェット法やシングルジェット法に移行してもよい。

本発明の同軸ノズル法でエピタキシャル成長を行う場合、溶質源粒子の導入速度が速く、その添加時間内に溶質源粒子の全てが再溶解してゲスト結晶になりきらない場合は適当な物理熟成の時間をとる必要がある。その時間は溶質源粒子の導入速度や添加量、ホスト溶液系の温度、溶剤の有無等によって異なるが、例えば65℃乃至75℃程度の温度で無溶剤の場合は略々30分以内で完了する。勿論導入速度が十分低く、再溶解速度とバランスする場合には物理熟成時間を特にとる必要

はない。

本発明の方法によるハロゲン化銀粒子の製造時に、必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いることにより、粒子サイズ粒子の形状(直径/厚み比)、粒子のサイズ分布、粒子の成長速度をコントロールできる。溶剤の使用量は反応溶液の $10^{-2}$ ~ $10^{-1}$ 重量%、特に $10^{-2}$ ~ $10^{-1}$ 重量%が好ましい。

しばしば用いられるハロゲン化銀溶剤としては、チオシアン酸塩、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素類などを挙げる事が出来る。

例えばチオシアン酸塩(米国特許第2,222,264号、同第2,448,534号、同第3,320,069号など)、アンモニア、チオエーテル化合物(例えば米国特許第3,271,157号、同第3,574,628号、同第3,704,130号、同第4,297,439号、同第4,276,347号など)、チオン化合物(例えば特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号など)、アミン化合物(例えば特開昭54-100717号など)などを用いることができる。

ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

本発明の調製方法において、可溶性銀塩溶液および可溶性ハロゲン化物溶液の添加の方法は下記のいかなる方法でもよい。

すなわち、各溶液は一定速度で添加してもよいし、また粒子成長を速めるために可溶性銀塩溶液および/または可溶性ハロゲン化物溶液の添加速度、添加量、添加濃度を上昇させる方法を用いてもよい。

これらの方法に関しては例えば英国特許第1, 335, 925号、米国特許第3, 672, 900号、同第3, 659, 757号、同第4, 242, 445号、特開昭55-142329号、同55-158124号等の記載を参考にすることが出来る。

また、各溶液は連続的に添加してもよいし、ま

た断続的に添加してもよい。

また、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれを用いて粒子形成を行なってもよい。

本発明の方法によって調製されたハロゲン化銀粒子は、必要により化学増感をすることが出来る。

化学増感のためには、例えば H. Frieser 編 Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968) 675~734 頁に記載の方法を用いることができる。

すなわち、活性ゼラチンや銀と反応し得る硫黄を含む化合物（例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類）を用いる硫黄増感法；還元性物質（例えば、第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を用いる還元増感法；貴金属化合物（例えば、金錯塩のほか、Pt, Ir, Pd などの周期律表Ⅷ族の金属の錯塩）を用いる貴金属増感法、セレン増感法などを単独または組合せて用いることができる。

これらの具体例は、硫黄増感法については米国特許第1, 574, 944号、同第2, 410, 689号、同第2, 278, 947号、同第2, 728, 668号、同第3, 656, 955号等、還元増感法については米国特許第2, 983, 609号、同第2, 419, 974号、同第4, 054, 458号等、貴金属増感法については米国特許第2, 399, 083号、同第2, 448, 060号、英国特許第618, 061号等の各明細書に記載されている。

特に本発明の製造方法によるハロゲン化銀粒子には金増感又は硫黄増感、或いはこれらの併用が好ましい。

本発明の方法における写真乳剤の保恒剤（結合剤または保護コロイド）としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カル

ボキシメチルセルロース、セルローズ硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか酸処理ゼラチンや Bull.Soc.Sci.Phot.Japan. No 16, 30頁(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、又ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンにたとえば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。

本発明に用いる分散媒としては、具体的にはリサーチ・ディスクロージャー (RESEARCH DISCLOSURE) 第 176 巻、No 17643 (1978 年 12 月) の IX 項に記載されている。

本発明の方法によって製造される写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、アミノチアゾール類、ベンゾチアゾール類、ニトロベンゾチアゾール類、メルカプトテトラゾール類 (特に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール) など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザイ

ル、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリアルエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体 (例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、

ンデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類 (特に 4-ヒドロキシ置換 (1, 3, 3a, 7) テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。

これらの更に詳しい具体例およびその使用方法については、たとえば米国特許 3,954,474 号、同 3,982,947 号、特公昭 52-28,660 号に記載されたものを用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良 (例えば、現像促進、硬調化、増感) 等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン (ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体 (例えばポリエチレングリコー

硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第 4 級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第 4 級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

本発明には、含沸素系化合物を帯電防止、接着防止、スベリ性改良、塗布助剤などの目的のために用いることができる。具体的化合物としては、特開昭 49-10722 号、同 50-16525 号、同 53-84712 号、同 54-48520 号、同 54-14224 号、同 56-43636 号、同 57-26719 号、同 57-14624 8 号、同 56-114945 号、同 58-196544 号、同 58-200235 号、特願昭 59-2363901 号、英国特許第 1,259,3

98号、同1、417、915号等に記載されている低分子化合物、又米国特許第4、175、969号、同4、087、394号、同4、016、125号、同3、676、123号、同3、679、411号、同4、304、852号、特開昭52-129520号、同54-158222号、同55-57842号、同57-11342号、同57-19735号、同57-179837号、特願昭60-202438号、「化学総説No27、新しいフッ素化学」(日本化学会編、1980年)、里川著「機能性含フッ素高分子」(日刊工業新聞社、1982年)等に記載の高分子化合物又は特開昭60-165650号に記載の無機化合物等が挙げられる。

本発明を用いて作られる写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、

尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明を用いて作られる写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸度安定性の改良などの目的で、水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独もしくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸等の組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

本発明を用いた写真乳剤は、増感色素によって比較的長波長の青色光、緑色光、赤色光または赤外光に分光増感されてもよい。増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレック

スシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。

これらの増感色素は、ハロゲン化銀乳剤の固有感度を実質的に落さない程度の色素濃度で用いるのが有利である。ハロゲン化銀1モル当り増感色素の約 $1.0 \times 10^{-3}$ 〜約 $5 \times 10^{-3}$ モル、とくにハロゲン化銀1モル当り増感色素の約 $4 \times 10^{-3}$ 〜 $2 \times 10^{-2}$ モルの濃度で用いることが好ましい。

本発明によって製造された写真乳剤に用いられる増感色素としては RESEARCH DISCLOSURE 176巻 Item 17643 IV項 P. 23 (1978年12月)に記載されたものを挙げることができる。

ここで、増感色素は、写真乳剤の製造工程のいかなる工程に存在させて用いることもできるし、製造後塗布直前までのいかなる段階に存在させることもできる。前者の例としては、ハロゲン化銀粒子形成工程、物理熟成工程、化学熟成工程など

である。

本発明によって製造された乳剤には以下の如き色像形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族1級アミン現像薬(例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)との酸化カップリングによって発色しうる化合物と含有してもよい。カプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水性基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラーカプラー、あるいは現像にともなって現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)を含んでもよい。又、カップリング反応の生成物が無色であって、現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

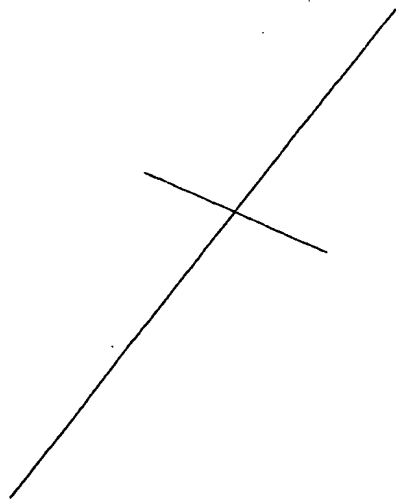
例えばマゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクロムカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカ



ブラーとして、アシルアセトアミドカブラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカブラーとして、ナフトールカブラー、及びフェノールカブラー等がある。

本発明を用いて得られる写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を含有してもよい。例えばクロム塩（クロムミヨウバン、酢酸クロムなど）、アルデヒド類、（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2, 3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノールなど）、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）、などを単独また

ルム、カラー反転フィルム、カラーペーパーなどに用いることができる。更に拡散転写感光材料（例えば、カラー拡散転写要素、銀塩拡散転写要素）、熱現像感光材料（黒白、カラー）などにも用いることができる。



は組み合わせて用いることができる。

本発明の製造法による乳剤には、前述の種々の添加剤が用いられるがこれらについては詳しくは、RESEARCH DISCLOSURE 第176巻、Item 17643、P. 23~P. 28（1978年12月）、同第187巻、Item 18716、P. 648~P. 650（1979年11月）に記載されている。

また、これらの RESEARCH DISCLOSURE に記載された他の添加剤も用いることができる。

本発明の製造法によるハロゲン化銀乳剤は必要により他の乳剤と共に支持体上に一層もしくはそれ以上（例えば2層、3層）設けることができる。また、支持体の片側に限らず両面に設けることもできる。また、異なる感色性の乳剤として重層することもできる。

本発明の製造法によるハロゲン化銀乳剤は、黑白ハロゲン化銀写真感光材料（例えば、X線感材、リス型感材、黑白撮影用ネガフィルムなど）やカラー写真感光材料（例えば、カラーネガフィ

#### 実施例 1

0.2 mol の平均球相当径 0.86  $\mu\text{m}$  の分散八面体臭化銀粒子、KBr 10<sup>-2</sup> mol、ゼラチン 20 g を含む 65℃ に保たれた 1 l の水溶液に対し、攪拌羽根の下にとりつけられた第1図の様な二重管の同軸ノズル（内軸管は内径 1 mm、外径 2 mm、外周管は内径 2.2 mm、外径 3.2 mm であり、内軸管の出口は外周管のそれより 2 mm 奥に設定）の内軸管には 0.05 N の 2 wt % の分子量 2 万のゼラチンを含む KI 溶液、外管には同じく 0.05 N の AgNO<sub>3</sub> 溶液を各分速 100 ml で 1 分間の同時添加を行ったのち、15 分間物理熟成を行うと第2図に見られる様に選択的にコーナー部分に新たな結晶が生成する（乳剤 I-A）。この新たにコーナー部に生成した結晶は  $\gamma\text{-AgI}$  であることは第3図の CuK $\alpha$  線の X 線回折プロフィールより明らかである。

比較例としては、同軸ノズルを用いずに通常の同時添加を行い、他は同一条件で得た粒子（乳剤 I-B）第4図に見られるようにコーナー部分の

みでなく、エッジ部分にも  $AgI$  が生成し、部位選択性が低下することが判る。また硝酸銀を添加せず  $KI$  溶液のみを同様に添加した場合（乳剤Ⅰ-C）の粒子写真は第5図の様になり、 $AgI$  はエッジ部分のみに生成する。この様に適厚なヨードイオンで直接  $AgBr$  粒子の一部を  $AgI$  に変換するとエピタキシャル成長する  $AgI$  相の二次核生成は  $AgBr$  のエッジ上で起こることを示している。従って同軸ノズルを用いないダブルジェット法は丁度  $KI$  単独による変換法と同軸ノズル法の間にあたり、コーナーにもエッジにも  $AgI$  上の二次核生成がおこなうことが判る。

#### 実施例 2

$5\text{ mol}$  の平均球相当径  $0.80\text{ }\mu\text{m}$  の単分散八面体臭化銀、 $KBr\ 0.25\text{ mol}$ 、ゼラチン  $500\text{ g}$  を含む  $65^\circ\text{C}$  に保たれた  $25\text{ l}$  の水溶液に対し、第6図に示す様な同軸ノズル（内軸管は内径  $4\text{ mm}$ 、外径  $8\text{ mm}$ 、外周管は内径  $10\text{ mm}$ 、外径は  $14\text{ mm}$  であり、内軸管の先端は閉じており、代わりに図に示した様に径  $1\text{ mm}$  の孔が合計  $12$  個あ

$pBr$  が  $2.0$  に保たれる様に銀電極制御を行いながら送液速度を調節し、 $B$  液と  $C$  液は同軸ノズルに入る前に予め  $T$  字管で混合した。ここで  $A$  液の添加総量は  $1000\text{ ml}$ （ $80$  分間の添加）であった。この場合新たに成長した  $AgBrI$  相は  $AgBr$  平板粒子の側面から均等に成長し、そのヨード比率は  $10\text{ mol}\%$  である（乳剤Ⅲ-A）。得られた乳剤Ⅲ-Aの二重構造平板粒子の電子顕微鏡による直接観察では転位を含む粒子は全く観察されなかった。

乳剤Ⅲ-Aと同様の調製法であるが、 $B$  液としては  $KBr$  を含めず、 $1\text{ l}$  あたり分子量  $2$  万のゼラチン  $20\text{ g}$  と  $KI\ 10.2\text{ g}$  を含む溶液を用い、 $C$  液はゼラチンを含まず、 $1\text{ l}$  あたり  $KBr\ 80\text{ g}$  を含む溶液を用い、硝酸銀溶液と  $B$  液のみ各  $12.5\text{ ml}/\text{分}$  で同軸ノズルに導入し、 $C$  液は別個に反応器の溶液中に直接添加して  $pBr\ 2.0$  に保つようにした（乳剤Ⅲ-B）。その結果乳剤Ⅲ-Bは乳剤Ⅲ-Aと同様に転位線を含む粒子は全く観察されなかった。

けられている）の内軸管に  $0.05\text{ N}$  の  $2\text{ wt}\%$  の分子量  $2$  万のゼラチンを含む  $KI$  溶液、外周管に同じく  $0.05\text{ N}$  の  $AgNO_3$  溶液を各分速  $2500\text{ ml}$  で  $1$  分間の同時添加を行ったのち  $15$  分間の物理熟成を行うと第2図と全く同様のコーナー選択性の  $AgI/AgBr$  エピタキシャル粒子が得られた。

#### 実施例 3

平均塩相当径  $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、平均厚み  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  の六角平板状臭化銀粒子  $0.42\text{ mol}$ 、 $KBr\ 1.5\text{ g}$ 、ゼラチン  $40\text{ g}$  を含む  $1200\text{ mol}$  の水溶液に対し、実施例1と同じ同軸ノズルを用いて、外管には  $1\text{ l}$  あたり  $100\text{ g}$  の  $AgNO_3$  を含む水溶液（ $A$  液）を毎分  $12.5\text{ mol}$  の速度で導入し、内管には  $1\text{ l}$  あたり分子量  $2$  万のゼラチン  $20\text{ g}$ 、 $KI\ 10.2\text{ g}$ 、 $KBr\ 61\text{ g}$  を含む水溶液（ $B$  液）と  $1\text{ l}$  あたり分子量  $2$  万のゼラチン  $20\text{ g}$ 、 $KBr\ 47.6\text{ g}$  を含む水溶液（ $C$  液）の混合液を導入する。但し、 $B$  液は定量  $12.5\text{ ml}/\text{分}$  で送液されるが、 $C$  液は反応器溶液の

これに対して、比較用として乳剤Ⅲ-Bと調製法は同様であるが、同軸ノズルを用いず、硝酸銀溶液も  $B$  液も  $12.5\text{ ml}/\text{分}$  で直接反応器溶液に同時添加し、 $C$  液にて  $pBr\ 2.0$  に保つように通常のトリプルジェット法で粒子成長を行った（乳剤Ⅲ-C）。この様にして得られた乳剤Ⅲ-Cの粒子には第7図に示す様に  $AgBr$  相と  $AgBrI$  相の境界から、外周側面に向かって転位線を含む粒子が、数にして全体の約  $3\%$  ほど観察された。

#### 実施例 4

$KBr\ 10^{-2}\text{ mol}$ 、ゼラチン  $20\text{ g}$  を含む  $75^\circ\text{C}$  に得られた  $1\text{ l}$  の水溶液に対し、攪拌羽根の下にとりつけられた実施例1で用いたのと同じ二重管の同軸ノズルを用い、内軸管には  $1\text{ wt}\%$  の通常のゼラチンを含む  $2.2\text{ N}$  の  $KBr$  溶液、外周管には  $2\text{ N}$  の  $AgNO_3$  溶液を各々  $1$  分間に亘って等速で各  $10\text{ ml}$  を添加し、その  $20$  秒後に  $1\text{ N}$   $KBr$  を  $8\text{ ml}$  添加し、その後  $20$  分間物理熟成を行った（乳剤Ⅳ-A）。一方同軸ノズルを用

いずに通常のダブルジェット法すなわち硝酸銀溶液とKBrを直接反応器溶液に同時添加する方法で全く同様の操作を行って得た乳剤を乳剤IV-Bとする。また、KBr  $1.0 \times 10^{-2}$  molを含むゼラチン溶液にKI  $1.0 \times 10^{-2}$  molを予め添加した反応器溶液に通常のダブルジェット法を用い、同様の操作で得た乳剤を乳剤IV-Cとする。各乳剤IV-A、B、Cにおいて、等速添加終了後10秒の時点で反応器内溶液を4mlサンプリングし、直ちに0.1%の1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールのメタノール溶液と混合して成長を停止した試料を各々試料A-(1)、B-(1)、C-(1)とする。また、20分間の物理熟成の時点で同様にサンプリングし、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールで成長を止めた乳剤IV-A、B、Cの試料を試料A-(2)、B-(2)、C-(2)とする。

そして各乳剤の試料(1)と(2)の一部を等量混合して得た試料を各々試料A-(3)、B-(3)、C-(3)とする。

試料A-(2)、B-(2)、C-(2)並びに試料A-(3)、

B-(3)、C-(3)を9000rpmで20分間遠心分離して、上澄みを捨て、沈殿物の一部を再分散して、カーボンレプリカを作り電子顕微鏡写真を撮った。試料A-(2)、B-(2)、C-(2)は大部分成長した平行多重双晶であったが、極く一部、物理熟成でも消失せず残留した非平行双晶、一重双晶、正常晶が含まれていた。試料A-(3)、B-(3)、C-(3)は各乳剤の試料(1)に由来する非常に微細な多数の粒子と、これらと明瞭に区別できる試料(2)に由来する成長した平行多重双晶その他を含んでいた。いま、各試料(3)の電子顕微鏡写真中で試料(1)に由来する微細粒子の数をNとし、成長した平板粒子の数をTとし、 $T/(N-T)$ なる量を求め、これを各乳剤の試料(1)に由来含まれていた平行多重双晶核の存在確率の目安とした。

表1はその結果である。

表1. 乳剤IV-A、B、C間の双晶生成確率

乳 剤 種	$T/(N-T)$
IV-A (本発明)	$8.0 \times 10^{-2}$
IV-B (比較試料)	$7.5 \times 10^{-2}$
IV-C ( " )	$8.3 \times 10^{-2}$

表1より明らかに本発明による乳剤Aの平行多重双晶の存在確率が高く、この乳剤を種粒子として用いることにより最終的にサイズ分布の狭い平板粒子乳剤を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1～7図はそれぞれ下記を示す。

第1図：実施例1で用いた同軸ノズル。

第2図：同軸ノズル法で得られた乳剤I-Aの粒子構造の電子顕微鏡写真。

第3図：乳剤I-Aの接合粒子のX線回折プロフィール(CuK $\alpha$ 線)。

第4図：乳剤I-Bの粒子構造の電子顕微鏡写真。

第5図：乳剤I-Cの粒子構造の電子顕微鏡写真。

第6図：実施例2で用いた同軸ノズル。

第7図：乳剤III-C中に含まれる転位線の入った平板粒子の構造の電子顕微鏡写真。

第1図および第6図の番号は下記を意味する。

1：可溶性の銀塩溶液

2：ハロゲン化物溶液

3：二重同軸ノズル

4：内軸管

5：外周管

6：内軸管の出口

7：外周管の出口

8：反応生成物

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

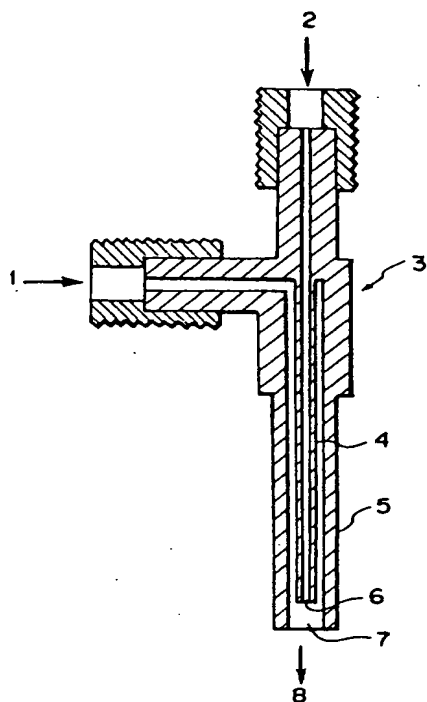
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

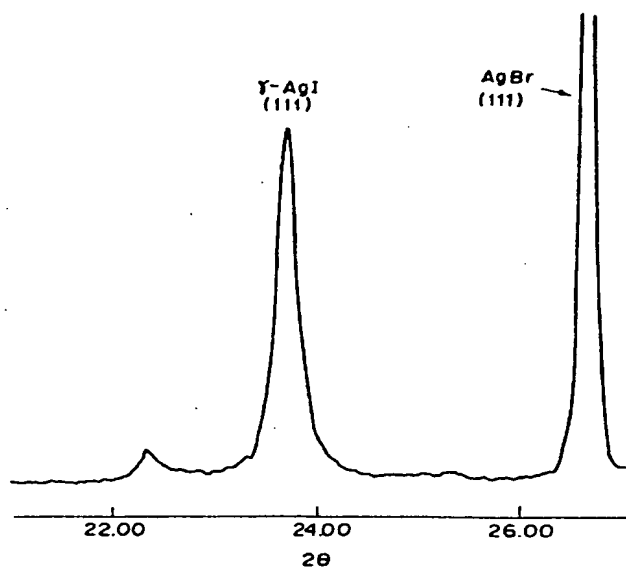
第 1 図



第 2 図



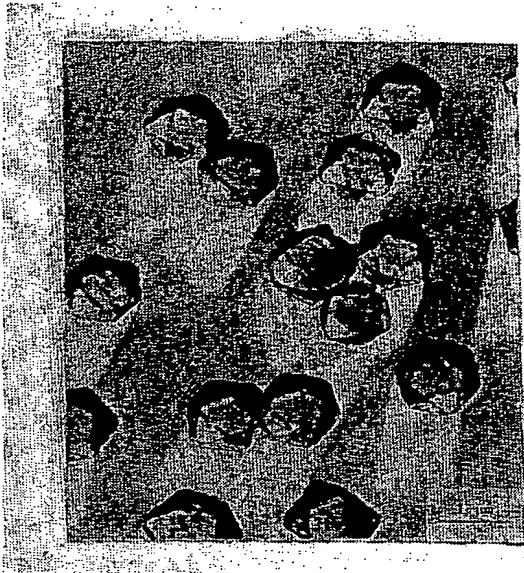
第 3 図



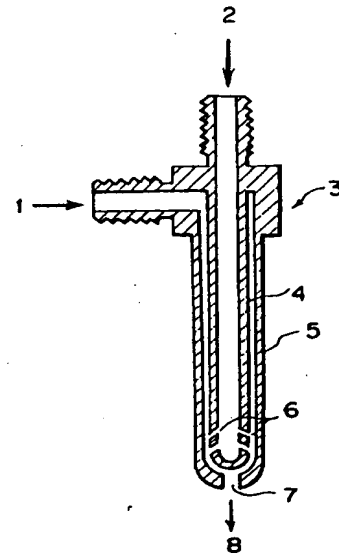
第 4 図



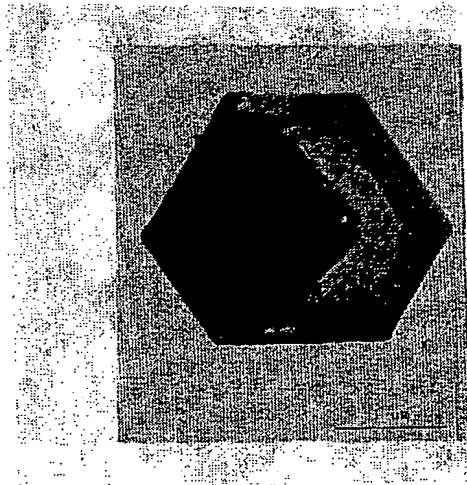
第 5 図



第 6 図



第 7 図



# 手 続 補 正 書



平成 3 年 11 月 14 日

特許庁長官 殿

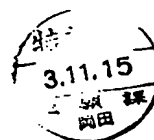
1. 事件の表示      平成 2 年特願第 2 6 3 3 4 1 号
2. 発明の名称      ハロゲン化銀乳剤の製造方法
3. 補正をする者

事件との関係      特許出願人

住 所      神奈川県南足柄市中沼 210 番地  
名 称 (520)   富士写真フイルム株式会社  
代表者      大 西 實



連絡先   〒106 東京都港区西麻布 2 丁目 26 番 30 号  
富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (3406) 2537



方 式 査  
審 査



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下  
記の通り補正する。

1) 第3頁11行目の

「裂け」を

「避け」

と補正する。

2) 第5頁12行目の

「同320」を

「同4, 320」

と補正する。

3) 第5頁12行目の

「同429」を

「同4, 429」

と補正する。

4) 第10頁6行目の

「0. 5  $\mu$ 」を

「0. 5 M」

と補正する。

5) 第10頁6～7行目の

「0. 1  $\mu$ 」を

「0. 1 M」

と補正する。

6) 第19頁20行目の

「サドリンチオン」を

「サゾリンチオン」

と補正する。

7) 第22頁19～20行目の

「特願昭59-2363901」を

「同61-143750」

と補正する。

8) 第23頁9行目の

「特願昭60-202438号。」

を削除する。

9) 第32頁9行目の

「塩相当」を

「円相当」

と補正する。

10) 第32頁11行目の

「mol」を

「ml」

と補正する。

11) 第32頁14行目の

「mol」を

「ml」

と補正する。